

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083076

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/033
C08F220/26
G03F 7/004
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 09-208947

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRON CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1997

(72)Inventor : CHOI SANG-JUN
PARK CHUN-GEUN
KOH YOUNG-BUM

(30)Priority

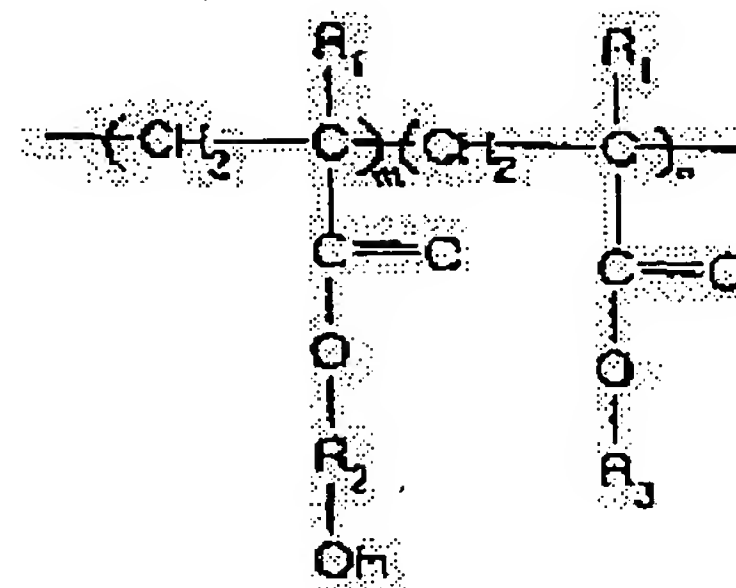
Priority number : 96 9632631 Priority date : 05.08.1996 Priority country : KR

(54) PHOTORESISTIVE HIGH MOLECULAR COMPOUND AND PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photoresist compsn. transmitting light in a specified short wavelength region. excellent in etching resistance and having satisfactory adhesiveness by using a specified photosensitive high molecular compd.

SOLUTION: This photoresist compsn, contains a photosensitive high molecular compd. represented by the formula, wherein R₁ is H or methyl, R₂ is 6-20C alicyclic hydrocarbon, R₃ is t-butyl or tetrahydropyranyl and $0.1 \leq m/(n+m) \leq 0.9$ The photosensitive high molecular compd. is a copolymer and is easily produced at a low cost. Since the compd. is more excellent in etching resistance than novolak resin and has satisfactory adhesive strength, lifting phenomenon of a photoresist film is not caused. This photoresist compsn transmits light of 93nm wavelength and can be developed with an ordinary developer such as 2.38wt.% trimethylammonium hydroxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83076

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033	
C 0 8 F 220/26			C 0 8 F 220/26	
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
7/039	6 0 1	7055-2H	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 10 頁)				

(21)出願番号 特願平9-208947

(22)出願日 平成9年(1997)8月4日

(31)優先権主張番号 9 6 P 3 2 6 3 1

(32)優先日 1996年8月5日

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72)発明者 崔 相 俊

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘4洞810

番地 三星2次アパート7棟201號

(72)発明者 朴 春 根

大韓民国京畿道水原市八達区仁溪洞319-

6番地 韓信アパート106棟505號

(72)発明者 高 永 範

大韓民国ソウル特別市瑞草區方背3洞1038

番地 大字孝寧アパート105棟1003號

(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

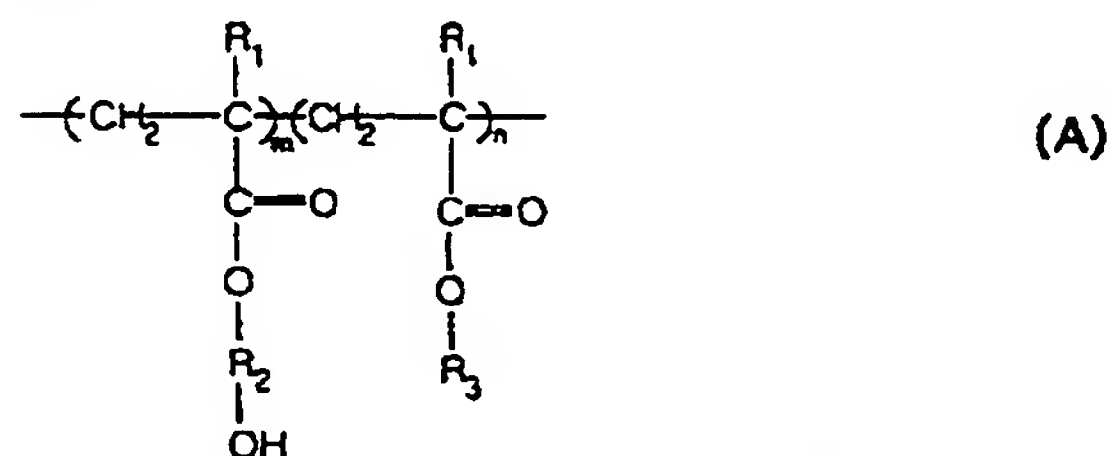
(54)【発明の名称】 感光性高分子化合物及びこれを含むフォトレジスト組成物

(57)【要約】

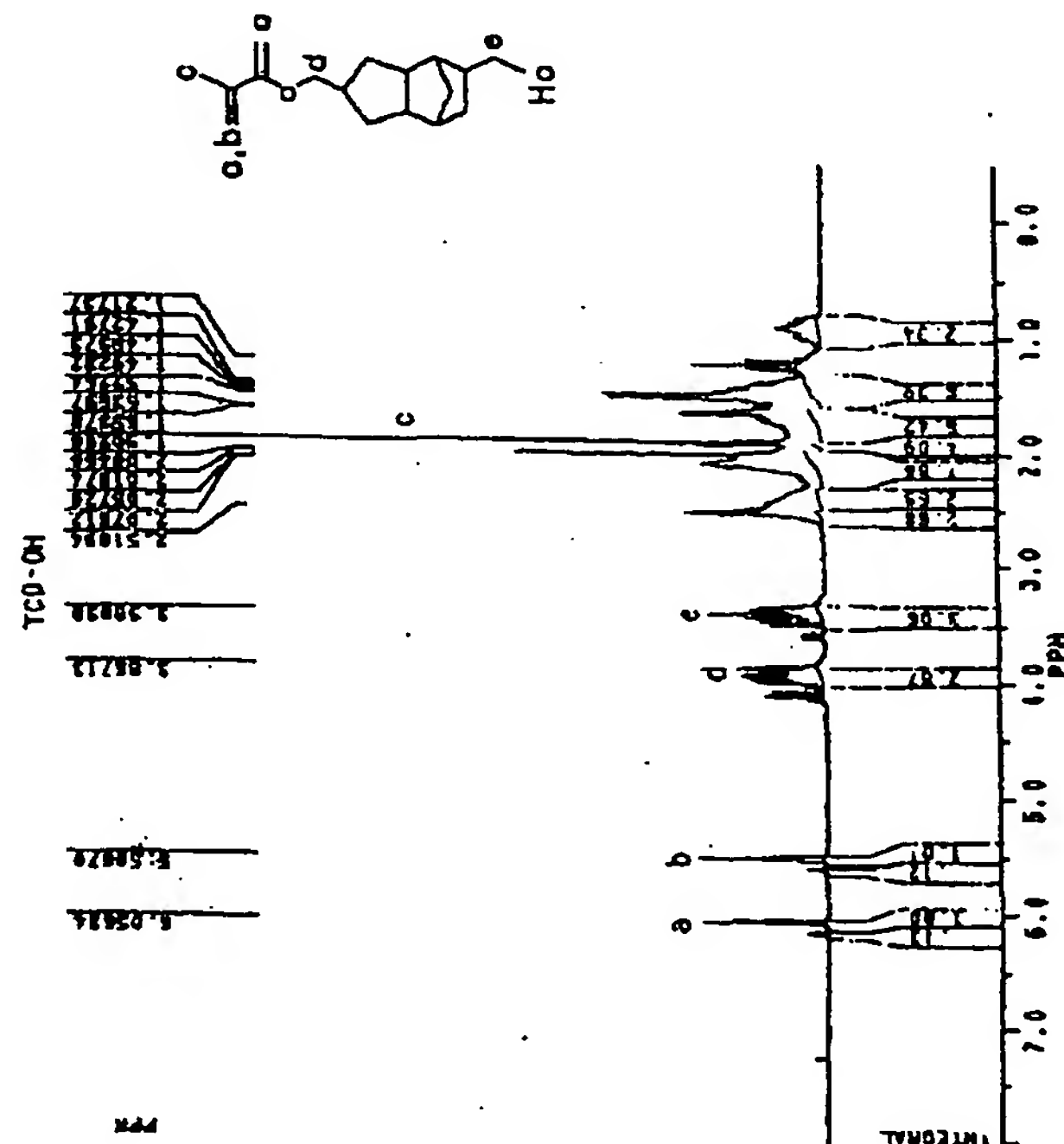
【課題】 化学式(A)で示される感光性高分子化合物及びこれを含むフォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 下記の化学式(A)で表される感光性高分子化合物:

【化1】



ただし、式中、R₁は水素又はメチル基、R₂は炭素数6～20の脂環式炭化水素基、R₃はt-ブチル基又はテトラヒドロピラニル基であり、m/(n+m)=0.1～0.9である。これによれば、93nm領域で透明であり、食刻工程に対する耐性に優れている上に、良好な接着性でリフティング現象を減らし、製造し易いフォトレジストを確保し得る。

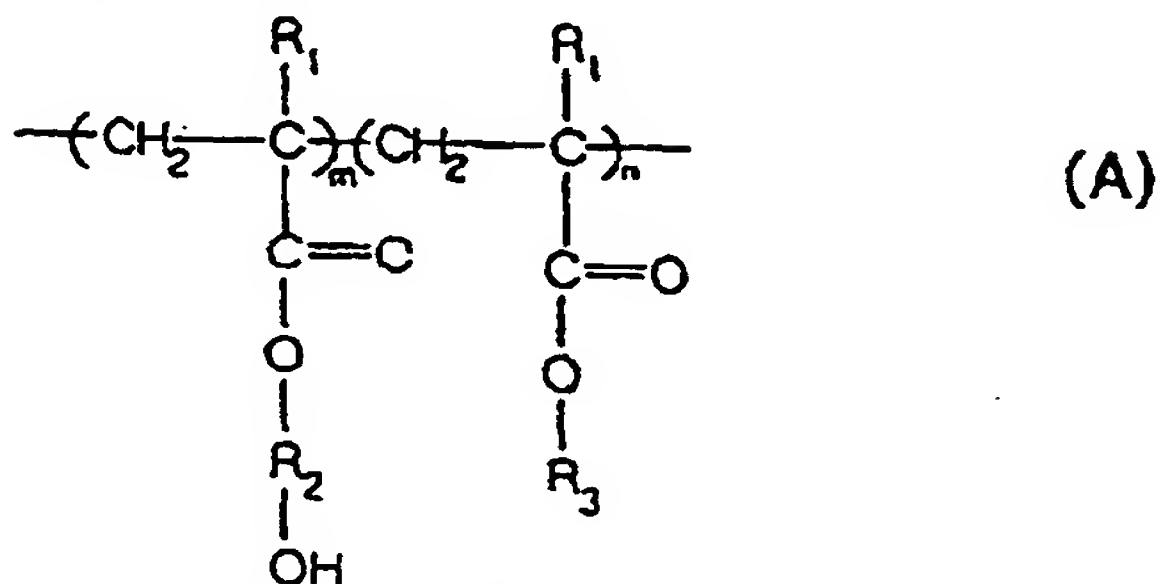


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式 (A) で示される感光性高分子化合物：

【化1】



ただし、式中、 R_1 は水素又はメチル基で、 R_2 は炭素数 6～20 の脂環式炭化水素基で、 R_3 は t -ブチル基又はテトラヒドロピラニル基であり、 $m/(n+m) = 0.1 \sim 0.9$ である。

【請求項2】 前記 R_2 が、アルキルトリシクロデカニル基、アルキルノルボルニル基及びアルキルアダマンチル基よりなる群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項1に記載の感光性高分子化合物。

【請求項3】 前記アルキルトリシクロデカニル基が、ジメチレントリシクロデカニル基であることを特徴とする請求項2に記載の感光性高分子化合物。

【請求項4】 前記アルキルノルボルニル基が、ノルボルニル基であることを特徴とする請求項2に記載の感光性高分子化合物。

【請求項5】 前記アルキルアダマンチル基が、ジメチレンアダマンチル基であることを特徴とする請求項2に記載の感光性高分子化合物。

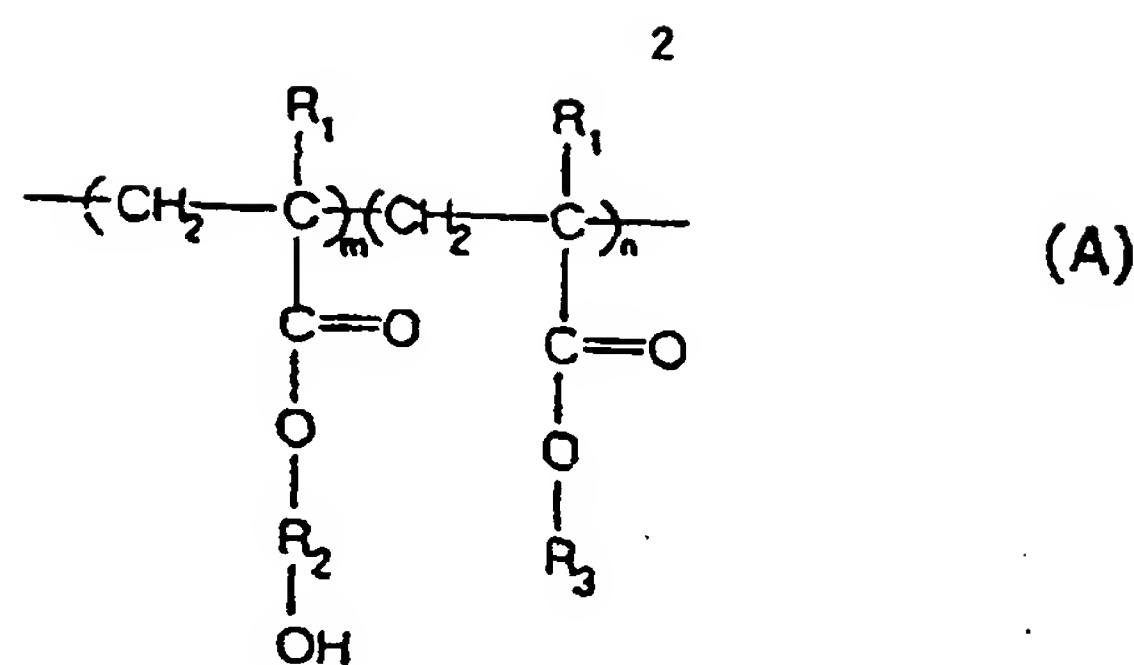
【請求項6】 前記 R_2 が、デカヒドロナフタレン基であることを特徴とする請求項1に記載の感光性高分子化合物。

【請求項7】 化学式 (A) で表される高分子化合物の重量平均分子量 (M_w) が、5,000～200,000であることを特徴とする請求項1に記載の感光性高分子化合物。

【請求項8】 化学式 (A) で表される高分子化合物の重量平均分子量 (M_w) が、10,000～50,000であることを特徴とする請求項7に記載の感光性高分子化合物。

【請求項9】 下記の化学式 (A) で表される感光性高分子化合物と、該高分子化合物を基準として1～20重量%の PAG (photoacid generator) とを含むフォトレジスト組成物：

【化2】



ただし、式中、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は炭素数 6～20 の脂環式炭化水素基、 R_3 は t -ブチル基又はテトラヒドロピラニル基であり、 $m/(n+m) = 0.1 \sim 0.9$ である。

【請求項10】 前記 PAG が、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨード塩及びその混合物よりなる群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項11】 前記 R_2 が、アルキルトリシクロデカニル基、アルキルノルボルニル基及びアルキルアダマンチル基よりなる群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】 前記アルキルトリシクロデカニル基が、ジメチレントリシクロデカニル基であることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項13】 前記アルキルノルボルニル基が、ノルボルニル基であることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項14】 前記アルキルアダマンチル基が、ジメチレンアダマンチル基であることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項15】 前記 R_2 が、デカヒドロナフタレン基であることを特徴とする請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項16】 化学式 (A) で表される高分子化合物の重量平均分子量 (M_w) が、5,000～200,000であることを特徴とする請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項17】 化学式 (A) で表される高分子化合物の重量平均分子量 (M_w) が、10,000～50,000であることを特徴とする請求項16に記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフォトレジストに係り、更に詳細には ArF (193 nm) 領域で用いられる感光性高分子化合物及びこれを含むフォトレジスト組成物に関する。

【0002】

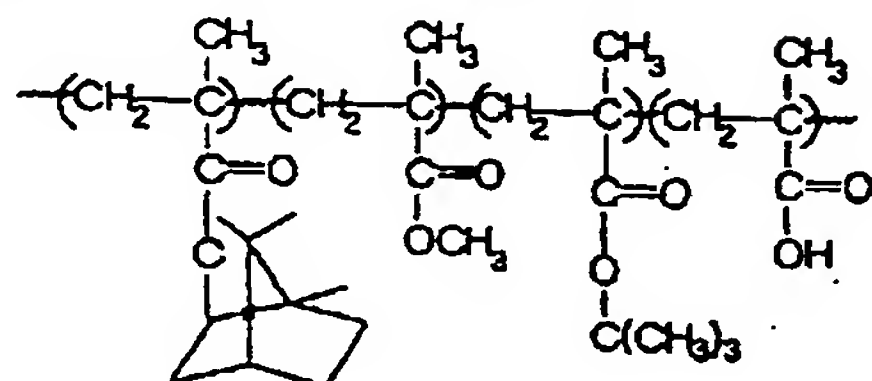
3

【従来の技術】半導体製造工程の複雑化および半導体素子の高集積化により、リソグラフィ工程においてサブクォーターミクロン(subquarter-micron)級の微細パターンが要求されている。それゆえに、ArFエキシマレーザー(193nm)を露光源として用いる、DUV(deep UV:248nm)よりもさらに短波長の新たなレジスト材料を開発することが望まれている。

【0003】一般に、ArF用レジストのための必須条件は次の通りである。

【0004】1) 193nmの領域で光学的に透明であること、2) 食刻(工程)に対する耐性が強いこと、3) 良好な接着性でフォトレジスト膜のリフティング現象を防止すること。さらに、容易に製造し得ることは無論である。

【0005】最近、ArF用の感光性高分子化合物としてメタクリレート(methacrylate)系高分子化合物が開発されている。ところが、前記メタクリレート系高分子化

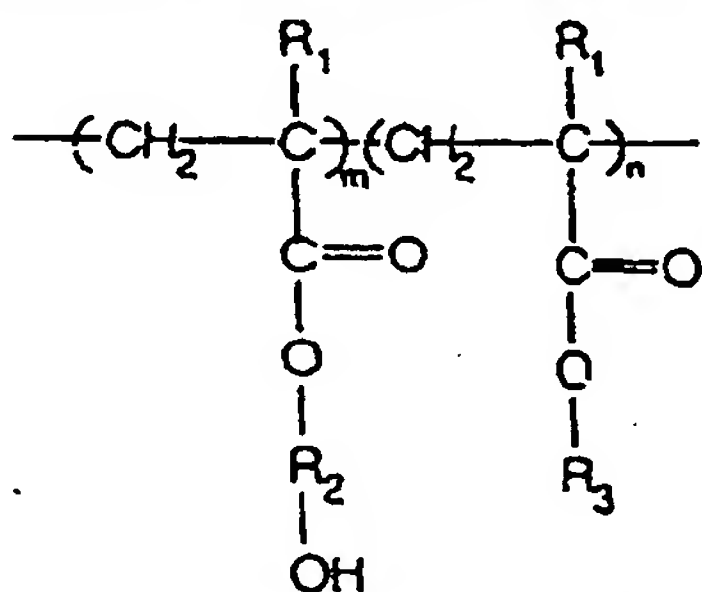


(B)

【0008】しかしながら、前記化学式(B)の高分子化合物における最大の問題点は、4種類のモノマーを用いて重合すべきなので製造し難く、食刻(工程)に対する耐性が依然として不充分であり、フォトレジスト膜のリフティング現象が発生してしまうことである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述したような従来のレジストの短所を克服して、193nmの短波長領域で透明で、食刻(工程)に対する耐性に優れている上に接着性が良好な感光性高分子化合物を提



(A)

【0013】ただし、式中、R₁は水素又はメチル基、R₂は炭素数6~20の脂環式炭化水素基、R₃はt-ブチル基又はテトラヒドロピラニル基であり、m/(n+m)=0.1~0.9である。

【0014】また、本発明の他の目的は、上記化学式(A)で示される感光性高分子化合物と、前記感光性高分子化合物の総量を基準として1~20重量%のPAG(Photoacid generator)とを含むフォトレジスト組成物

4

* 合物は193nmで透明ではあるものの、食刻(工程)に対する耐性が弱い。

【0006】従って、前記感光性高分子の問題を解消するために、食刻(工程)に対して強い耐性を有する脂環式基(alicyclic group)(例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、イソボルニル基など)を前記メタクリレート系高分子化合物に導入した新たな感光性高分子化合物が開発された。このような感光性高分子化合物として最も代表的なのが、イソボルニルメタクリレート(iBMA, isobornylmethacrylate)、メチルメタクリレート(MMA)、t-ブチルメタクリレート(t-BMA)及びメタクリル酸(MAA)からなる四元共重合体(iBMA-MMA-tBMA-MAA)であり、下記化学式(B)で表される高分子化合物である。

【0007】

【化3】

※供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、前記の感光性高分子化合物を含むフォトレジスト組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記化学式(A)で示される感光性高分子化合物によって達成される：

【0012】

【化4】

によって達成される。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の感光性高分子化合物(化学式(A)で表示)において、前記R₂は、炭素数6~20の脂環式炭化水素基であり、好ましくはアルキルトリシクロデカニル基、より好ましくはジメチレントリシクロデカニル基；アルキルノルボルニル基、より好ましくはノルボルニル；アルキルアダマンチル基、より好ま

5

しくはジメチレンアダマンチル基；及びデカヒドロナフタレン基よりなる群から選択されたいずれか一つである。

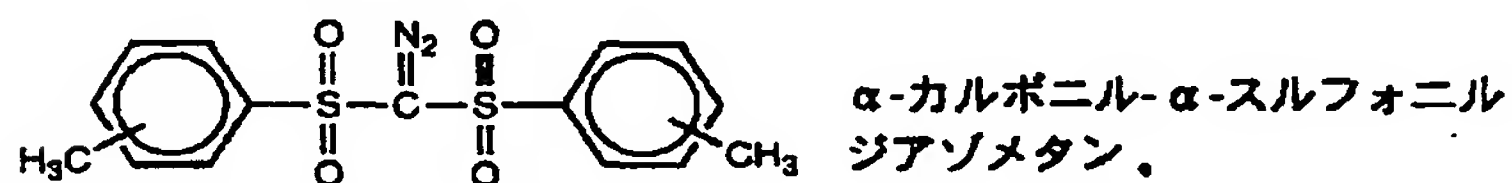
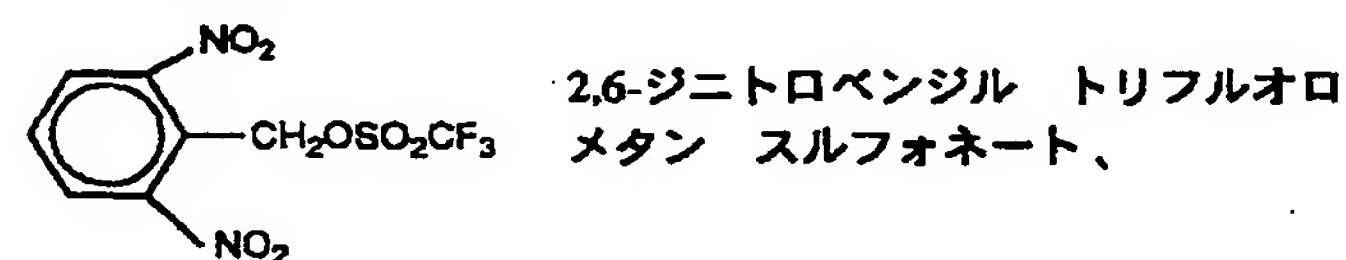
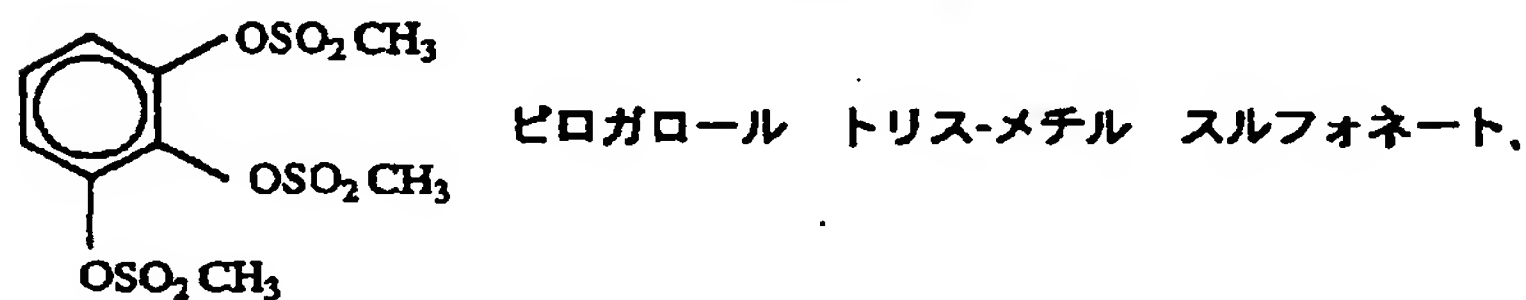
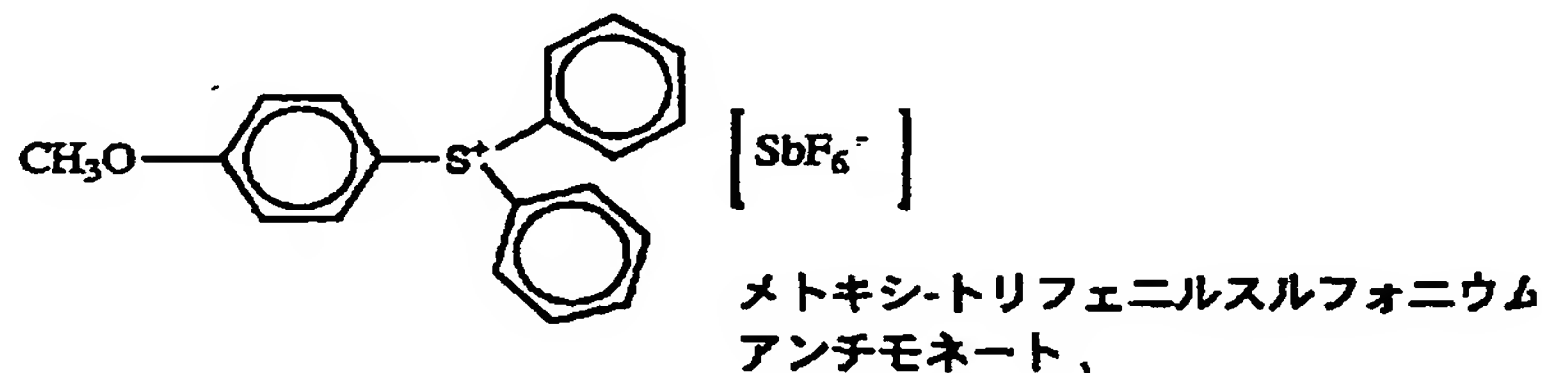
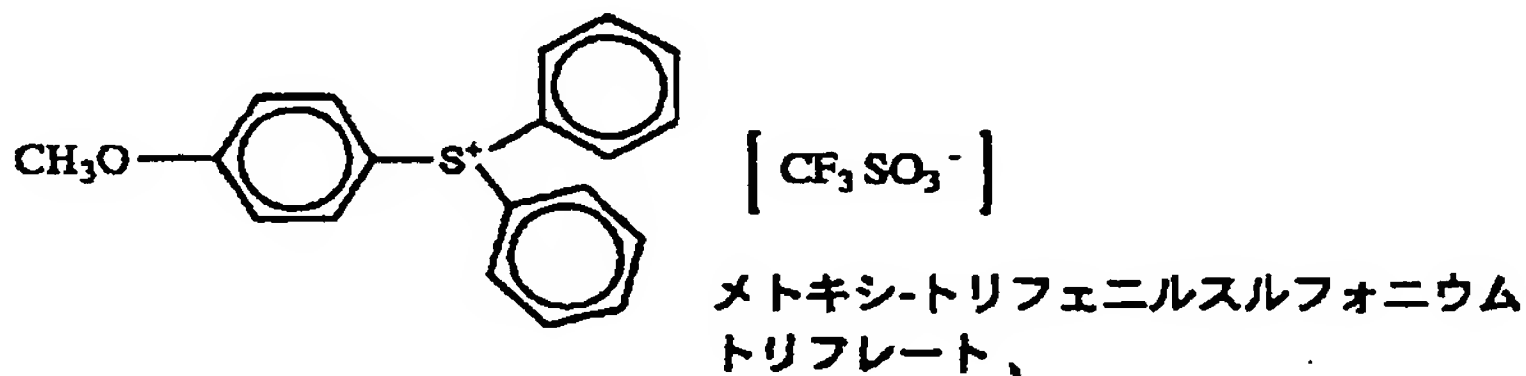
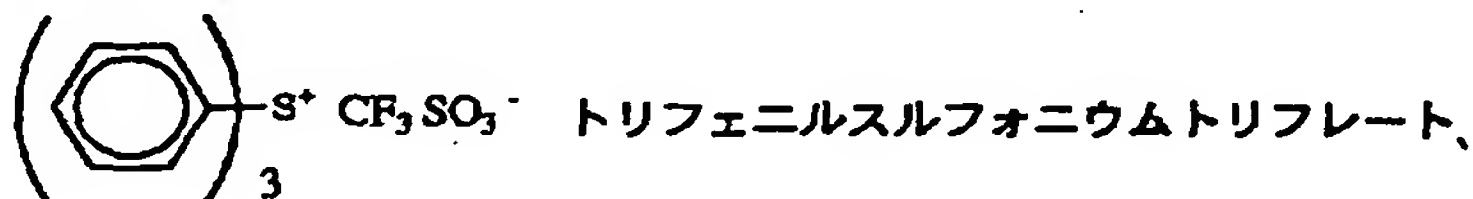
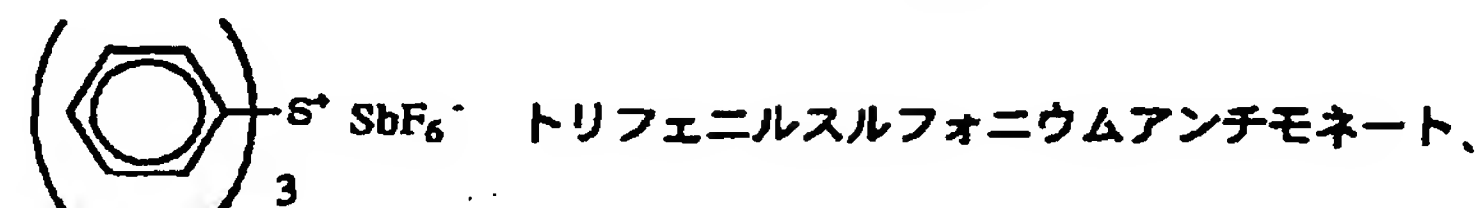
【0016】前記化学式(A)の高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは約5,000~20,000、より好ましくは10,000~50,000である。

6

*【0017】さらに、本発明のフォトレジストにおいて、前記PAGはトリアリールスルフォニウム塩、ジアリールヨード塩及びその混合物よりなる群から選択されることが好ましい。トリアリールスルフォニウム塩としては、次のものを挙げることができる：

【0018】

【化5】

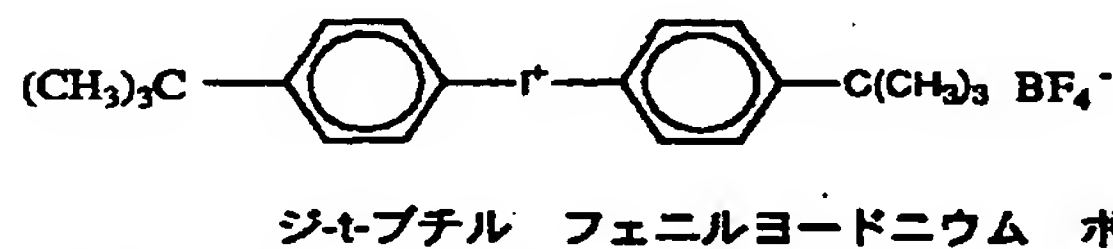
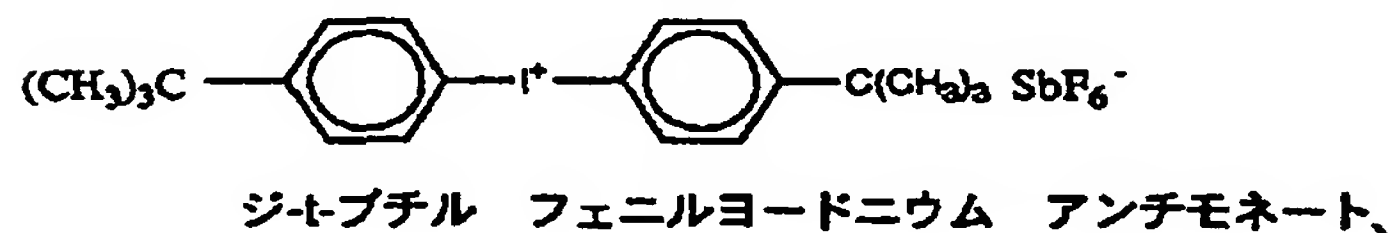
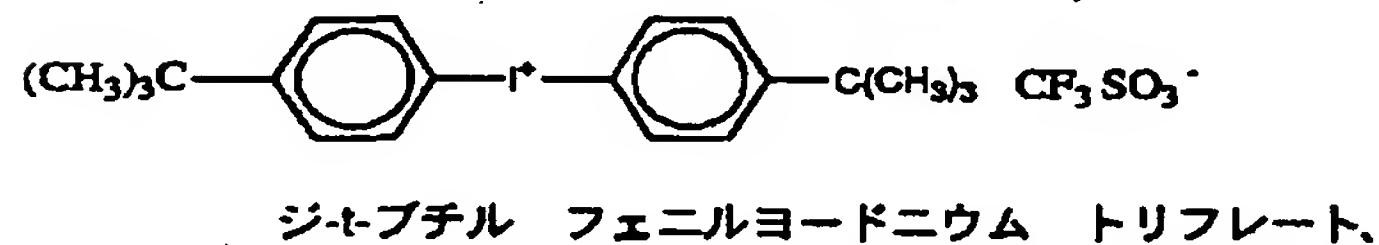
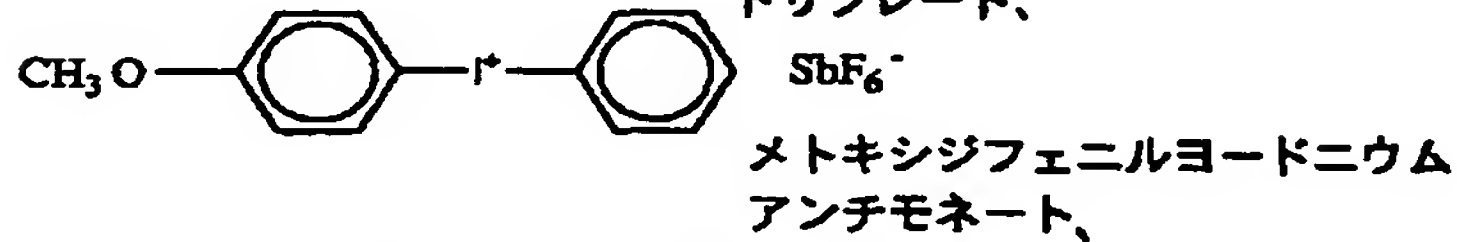
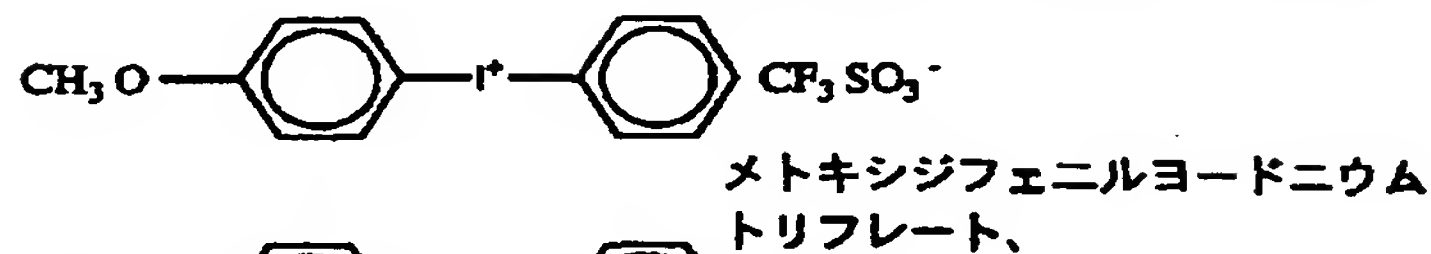
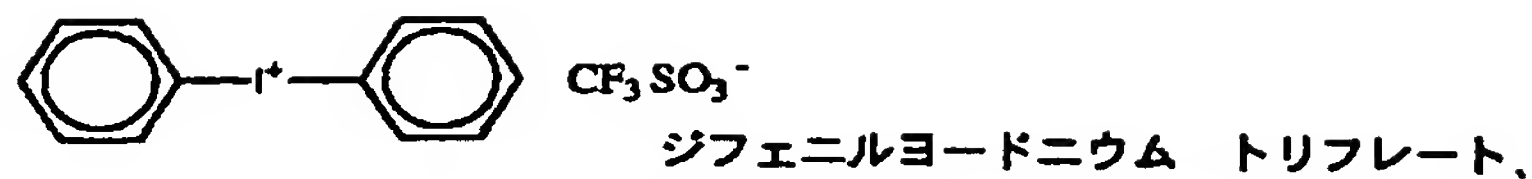


【0019】また、ジアリールヨード塩としては、次のものを挙げることができる：

【0020】

40 【化6】

7

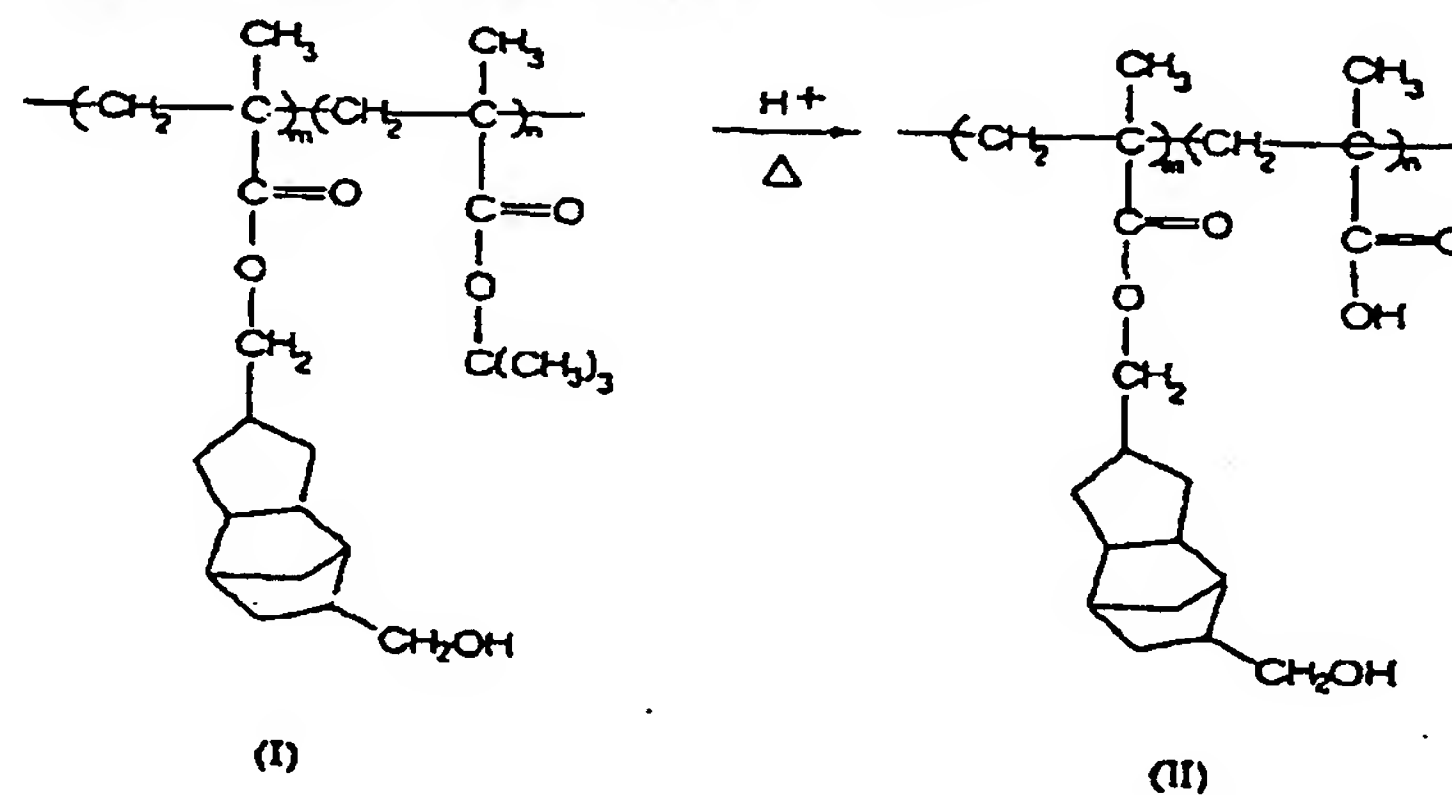


【0021】本発明の感光性高分子化合物は二元共重合体なので製造し易く、製造コストも低い上に、食刻（工程）に対する耐性が最小限既存のノボラック樹脂よりも優れており、良好な接着力を有するのでフォトレジスト膜のリフティング現象が起こらない。さらに、従来のフォトレジストとは違って、現象時にも通常の現象液（例 *

*例えば、2.38重量%のテトラメチルアンモニウム水酸化物）を用い得る利点がある。

【0022】本発明の感光性高分子化合物は、露光によって次のように変化する。

【0023】
【化7】



【0024】ただし、式中、 $m/(n+m) = 0.1 \sim 0.9$ である。

【0025】前記反応式からわかるように、前記（I）で表わされる本発明の高分子化合物は、溶解抑制グループであって、側鎖の特定部分に導入された-*t*-ブチル基を持っているので露光前には現象液に対して溶解度が非常に低い。露光工程時の酸触媒作用によって前記-*t*-ブチル基が加水分解されてカルボキシル基に転換（前記IIで示される高分子化合物）されることによって現象液に容易に溶解するようになる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を通じて本発明によるフォトレジストの製造方法についてさらに詳細に説明する。

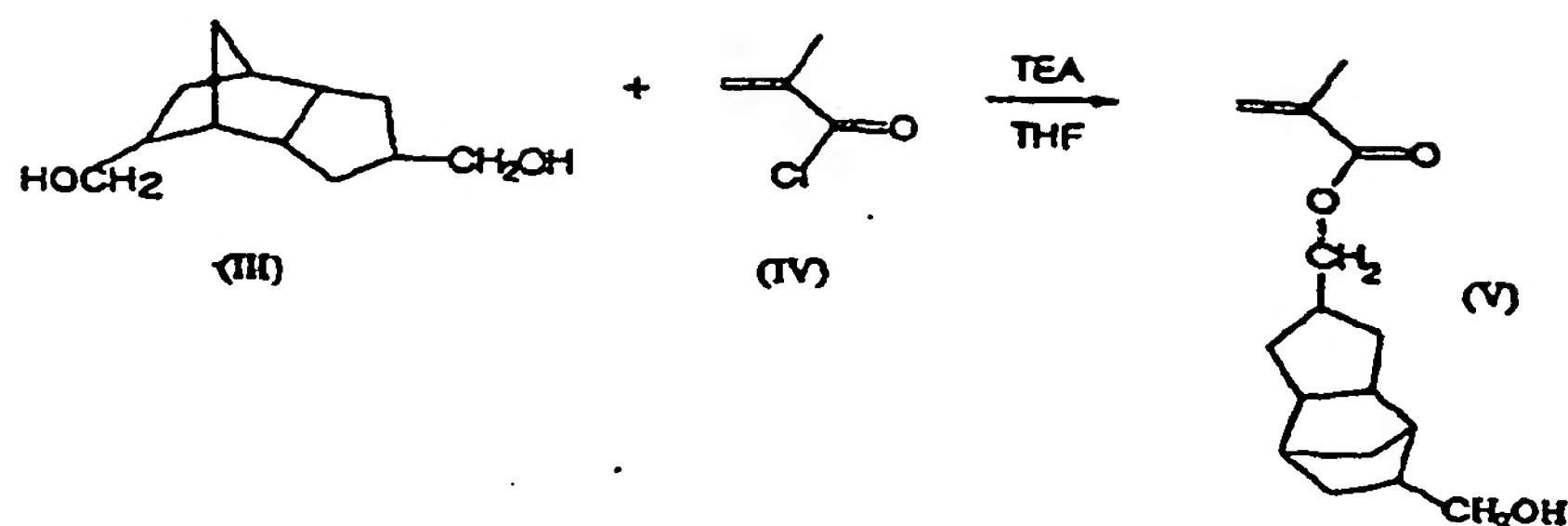
【0027】実施例1

（トリシクロデカンジメタノールメタクリレートの合成）下記の反応式1で示される反応過程に従って、感光性高分子化合物の形成用のモノマーであるトリシクロデカンジメタノールメタクリレートを作成した。

【0028】

【化8】

9
反応式 1



【0029】まず、フラスコにトリシクロ [5, 2, 1, 0] デカンジメタノール (III) 30 g (0.15mole) をトリエチルアミン 16 g (0.15mole) と共にテトラヒドロフラン 300 ml に溶解させた後、ここにメタクリロイルクロライド (IV) 9.5 g (0.1mole) を徐々に滴加した。次いで、前記反応物を 50℃ で約 12 時間反応させた。反応終了後、前記反応生成物を過剰の水に入れた後、ジエチルエーテル (50 ml × 4) で抽出した。前記抽出物を無水硫酸マグネシウム上で乾かした後、カラムクロマトグラフィ (ヘキサン：エチルアセテート = 5 : 1) を用いて反応生成物を分離及び精製した (収率：60%)。得られた反応生成物に対して ¹NMR スペクトル及び IR スペクトル (各々図 1 及び図 2 参照) 分析を施した結果、トリシクロデカンジメタノールメタクリレート (V) であることがわかった。

【0030】H-¹NMR (CDCl₃) (ppm) : 1.0~2.5 (m, 14H)、1.9 (s, 3H)、3.4 (m, 2H)、3.9 (m, 2H)、5.5 (s, 1H)、6.0 (s, 1H)

IR (NaCl) (cm⁻¹) : 3399 (-OH)、1715 (C=O)、1634 (C=C)、1174 (C-O)

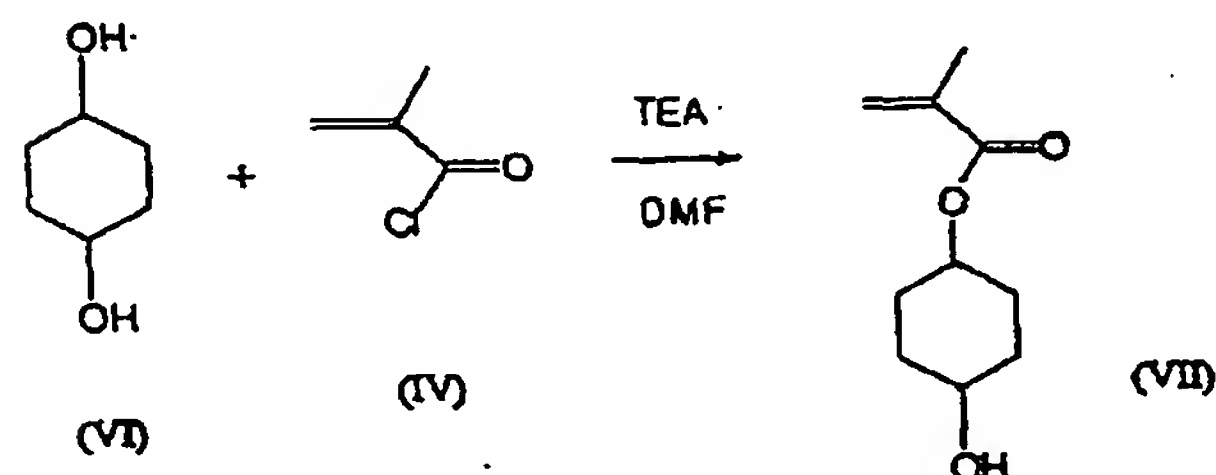
実施例 2

(4-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート (TC D-OH) の合成) 下記の反応式 2 で示される反応過程に従って、感光性高分子化合物の形成用のモノマーである 4-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレートを合成した。

【0031】

【化 9】

反応式 2



10

【0032】まず、フラスコに 1, 4-シクロヘキサンジオール (VI) 18 g (0.15mole) をトリエチルアミン 16 g (0.15mole) と共にジメチルホルムアミド 300 ml に溶解させた後、ここにメタクリロイルクロライド (IV) 9.5 g (0.1mole) を徐々に滴加した。次いで、前記反応物を 60℃ で約 12 時間反応させた。反応終了後、前記反応生成物を過剰の水に入れた後、ジエチルエーテル (50 ml × 4) で抽出した。前記抽出物を無水硫酸マグネシウム上で乾かした後、カラムクロマトグラフィ (ヘキサン：エチルアセテート = 5 : 1) を用いて反応生成物を分離及び精製した (収率：60%)。得られた反応生成物に対して ¹NMR スペクトル及び IR スペクトル分析を施した結果、4-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート (VII) であることが判った。

【0033】H-¹NMR (CDCl₃) (ppm) : 1.0~2.3 (m, 8H)、1.9 (s, 3H)、3.7 (m, 1H)、4.9 (m, 1H)、5.5 (s, 1H)、6.0 (s, 1H)

IR (NaCl) (cm⁻¹) : 3397 (-OH)、1714 (C=O)、1634 (C=C)、1175 (C-O)

実施例 3

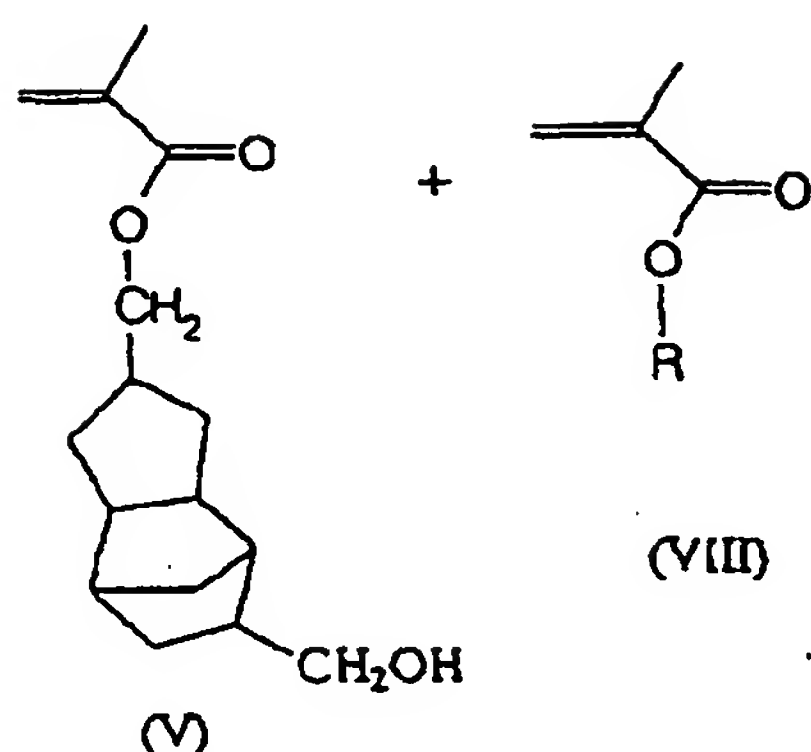
(トリシクロデカンジメタノールメタクリレート (TC D-OH) 及びメタクリレート誘導体を用いた共重合体の合成) 前記実施例 1 で製造されたトリシクロデカンジメタノールメタクリレート (TC D-OH) とメタクリレート誘導体を重合させて共重合体を製造する反応過程を下記反応式 3 で示した。

【0034】

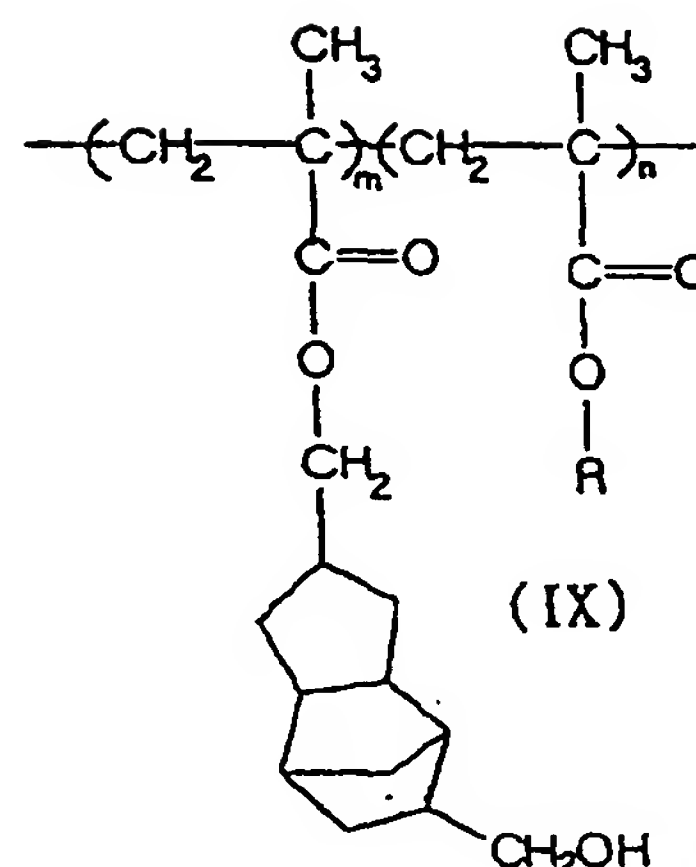
【化 10】

11

反応式 3



12



【0035】A) モノマー (VIII) が *t*-ブチルメタクリレート (*t*BMA) (Rが *t*-ブチル基) の場合の共重合体の合成

トリシクロデカンジメタノールメタクリレート (V) 13 g (50mmole) と *t*-ブチルメタクリレート 6.6 g (50mmole) をテトラヒドロフラン 80 ml に溶解させた。ここにアゾビスイソブチロニトリル 0.82 g を入れ、窒素 (N₂) ガスでバージした後、70℃で24時間重合させた。重合反応終了後、反応生成物を *n*-ヘキサンに沈殿させて沈殿物を得た。次いで、前記沈殿物を50℃の真空オーブンで24時間乾かして反応生成物 (IX) を分離した (収率: 85%)。

【0036】得られた反応生成物はRが *t*-ブチル基の前記共重合体 (IX) であった。前記反応生成物の重量平均分子量及び多分散性 (重量平均分子量/数平均分子量) は各々34,000及び2.3であったし、IRスペクトル分析結果は次の通りであった。

【0037】IR (KBr) (cm⁻¹): 3461(-OH)、2948、1721(C=O)、1378、1149

B) モノマー (VIII) がテトラヒドロピラニルメタクリレート (Rがテトラヒドロピラニル基) の場合の共重合体の合成

トリシクロデカンジメタノールメタクリレート (V) 13 g (50mmole) とテトラヒドロピラニルメタクリレート

8.5 g (50mmole) をテトラヒドロフラン 85 ml に溶解させた。ここにアゾビスイソブチロニトリル 0.82 g を入れ、窒素 (N₂) ガスでバージした後、70℃で24時間重合させた。重合反応終了後、前記反応物を過剰の水に徐々に滴加して沈殿物を得た。次いで、前記沈殿物をテトラヒドロフランに再度溶解させ *n*-ヘキサンで再沈殿させて反応生成物 (IX) を分離した (収率 83%)。

【0038】得られた反応生成物は、Rがテトラヒドロピラニル基の前記 (IX) の共重合体であった。前記反応生成物の重量平均分子量及び多分散性 (重量平均分子量/数平均分子量) は各々31,000及び2.4であったし、IRスペクトル分析結果は次の通りであった。

【0039】IR (KBr) (cm⁻¹): 3460(-OH)、2950、1720(C=O)、1455、1150

実施例 4

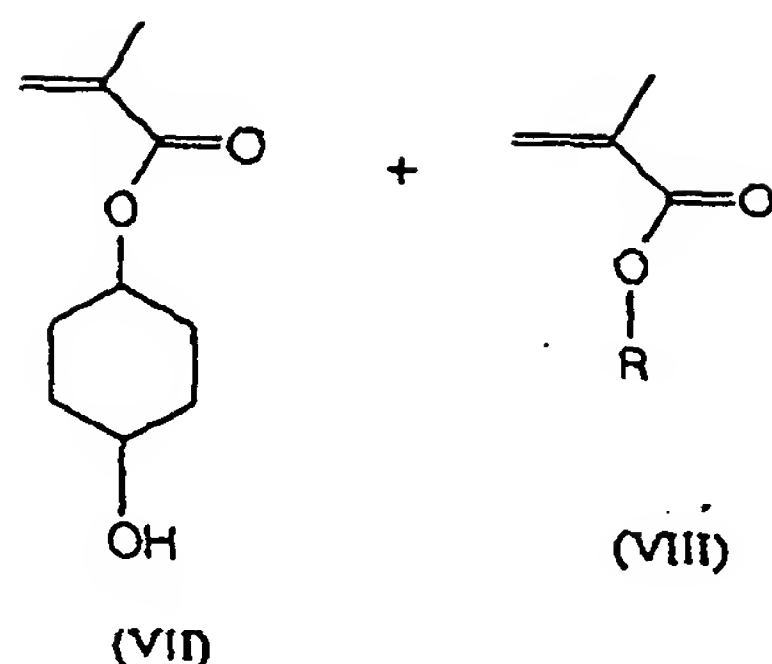
(4-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート及びメタクリレート誘導体を用いた共重合体の合成) 実施例 2 で製造された4-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート及びメタクリレート誘導体を重合させて共重合体を製造する反応過程を下記反応式 4 で示した。

【0040】

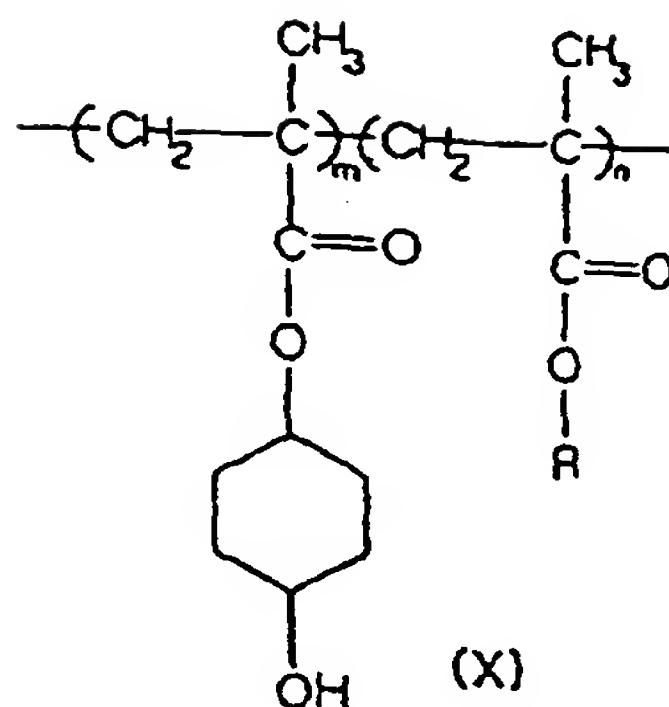
【化11】

13

反応式 4



14



【0041】A) モノマー (VIII) が *t*-ブチルメタクリレート (Rが *t*-ブチル基) の場合の共重合体の合成
4-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート (VII) 9.1 g (50mmole) と *t*-ブチルメタクリレート 6.6 g (50mmole) をテトラヒドロフラン 70 ml に溶解させた。ここにアゾビスイソブチロニトリル 0.82 g を入れ、窒素 (N₂) ガスでバージした後、70℃で24時間重合させた。重合反応終了後、反応生成物を *n*-ヘキサンに沈殿させて沈殿物を得た。次いで、前記沈殿物を50℃の真空オーブンで24時間乾かして反応生成物を分離した (収率: 85%)。

【0042】得られた反応生成物は、Rが *t*-ブチル基の前記 (X) の共重合体であった。前記反応生成物の重量平均分子量及び多分散性 (重量平均分子量/数平均分子量) は各々 25,000 及び 2.2 であったし、IR スペクトル分析結果は次の通りであった。

【0043】IR (KBr) (cm⁻¹): 3470 (-OH)、2952、1718 (C=O)、1375、1152

B) モノマー (VIII) がテトラヒドロピラニルメタクリレート (Rがテトラヒドロピラニル基) の場合の共重合体の合成

4-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリレート (VII) 9.1 g (50mmole) とテトラヒドロピラニルメタクリレート 8.5 g (50mmole) をテトラヒドロフラン (THF) 80 ml に溶解させた。ここにアゾビスイソブチロニトリル 0.82 g を入れ、窒素 (N₂) ガスでバージした後、70℃で24時間重合させた。重合反応終了後、反応物を過剰の水に沈殿させて沈殿物を得た。次いで、前記沈殿物をテトラヒドロフランに再度溶解させ、*n*-ヘキサンで再沈殿させて反応生成物を分離した (収率 85%)。

【0044】得られた反応生成物は、Rが *t*-テトラヒドロピラニル基の前記前記共重合体 (X) であった。前記反応生成物の重量平均分子量及び多分散性 (重量平均分子量/数平均分子量) は各々 30,000 及び 2.4 であったし、IR スペクトル分析結果は次の通りであっ

た。

【0045】IR (KBr) (cm⁻¹): 3462 (-OH)、2950、1720 (C=O)、1456、1152

実施例 5

(フォトレジスト組成物及びフォトレジスト膜の形成)
実施例 3 及び 4 から得られた共重合体 (IX) 又は (X) 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8 ml に溶解させ、ここにトリフェニルスルフォニウムトリフレート (triphenyl sulfonium triflate) 0.02 g を加えた後攪拌してフォトレジスト組成物を製造した。

【0046】前記フォトレジスト組成物をヘキサメチルジシラザンで表面処理されたシリコンウェハ上に 0.4 μm の厚さでコーティングし、約 120℃で90秒間ベーキング (ソフトベーキング) し、KrF エキシマステッパ (eximer stepper, NA: 0.45) を用いて露光した。次いで、2.38 重量% のテトラメチルアンモニウム水酸化物溶液で約 60 秒間現像した後、約 130℃で90秒間再度ベーキング (ハードベーキング) してフォトレジスト膜を完成した。この際、リフティング現象は殆ど見つからなかった。

【0047】その後、前記フォトレジスト膜をマスクとして食刻工程を施した。この結果、食刻選択比が適切に保持されることが判った。

【0048】

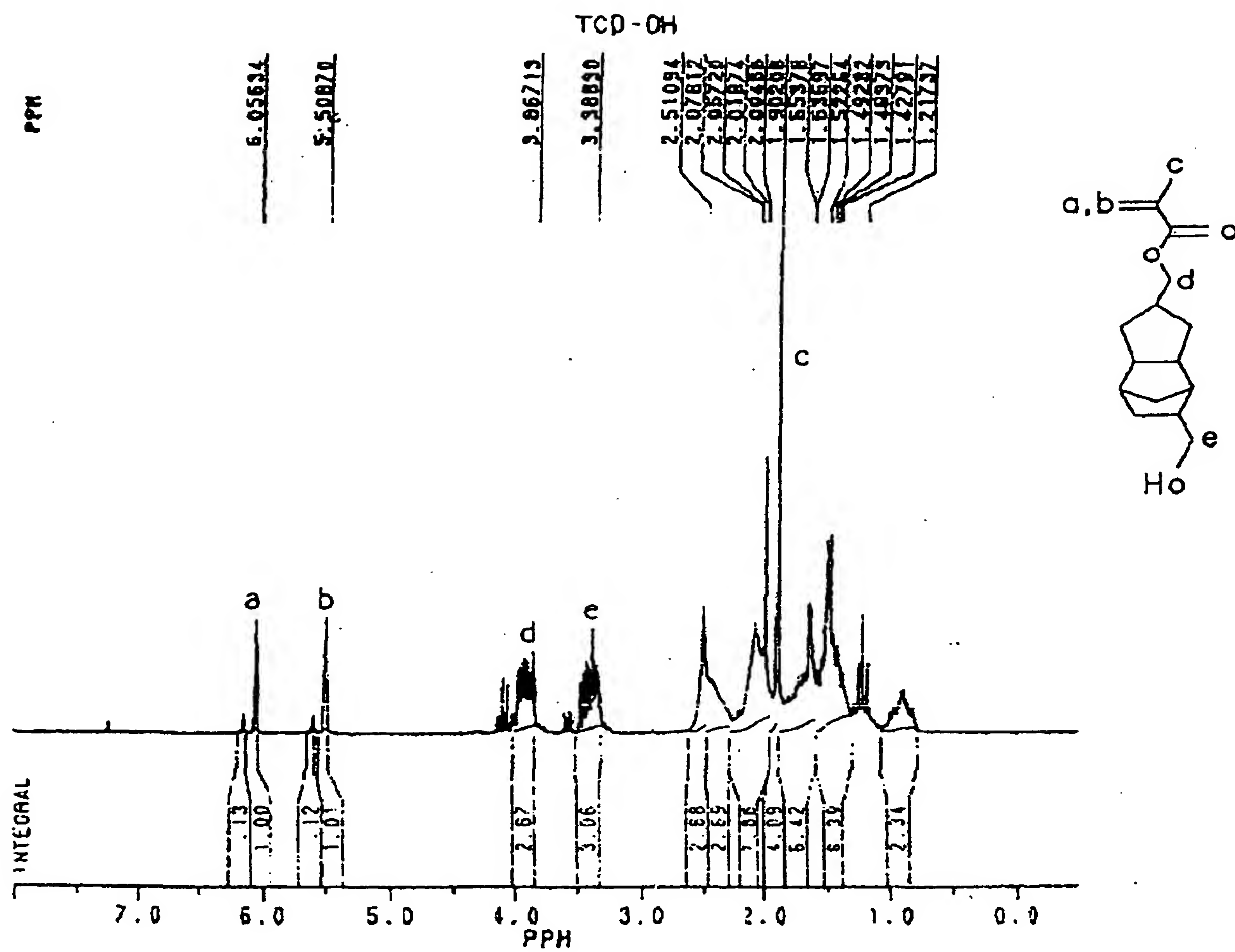
【発明の効果】本発明のフォトレジストは、193 nm 領域で透明であり、食刻 (工程) に対する耐性に優れている上に、良好な接着性を持つことでリフティングを著しく減少できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例による高分子化合物 (化学式 (A) で表示) を構成するモノマーの ¹H NMR スペクトルである。

【図 2】図 1 に示したモノマーの IR スペクトル (横軸: 波数) である。

【図1】



【図2】

